

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-208929

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) IntCl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/18	K J K			
C 0 8 J 3/16	C E W			
C 0 8 K 5/32				

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平7-271541	(71) 出願人	590000145 ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル ト・アム・マイン (番地なし)
(22) 出願日	平成7年(1995)10月19日	(72) 発明者	チルマン・ツイブリース ドイツ連邦共和国、84489 ブルクハウゼ ン、ローベルト・コッホー ストラ ー、142
(31) 優先権主張番号	P 4 4 3 7 6 8 5 : 5	(74) 代理人	弁理士 江崎 光史 (外3名)
(32) 優先日	1994年10月21日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

(54) 【発明の名称】 易流動性ポリテトラフルオルエチレン成形粉

(57) 【要約】

【課題】 焼結した際に変色せず、そして環境面及び経済的面から見ても有利な性質を易流動性PTFE成形粉に与えること。

【解決手段】 少なくとも一種の変性されていてもよい懸濁ポリテトラフルオルエチレン、少なくとも一種のトリアルキルアミンオキシド及び必要に応じて一種またはそれ以上の充填剤からなる易流動性成形粉。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一種の変性されていてもよい懸濁ポリテトラフルオルエチレン、少なくとも一種のトリアルキルアミンオキシド及び必要に応じて一種またはそれ以上の充填剤からなる易流動性成形粉。

【請求項2】 75重量% までの一種またはそれ以上の充填剤、及び合計を100重量% とする量の変性されていてもよいポリテトラフルオルエチレン及び必要に応じて他の慣用の成分を含む請求項1の成形粉。

【請求項3】 アミンオキシド0.2～1重量% 及び一種またはそれ以上の充填剤5～70重量% を含む請求項2の成形粉。

【請求項4】 アミンオキシドが、式



【式中、

$R^1$ は、6～22個の炭素原子を有するアルキル基または複数種のこのようなアルキル基であり、

$R^2$ は、 $R^1$ の意味を有するかまたは1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、そして $R^3$ は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基である]で表されるアミンオキシドである請求項1～3のいずれか一つの成形粉。

【請求項5】 少なくとも一種の変性されていてもよいポリテトラフルオルエチレンの非易流動性微細粉末を、少なくとも一種のトリアルキルアミンオキシドを含む水性媒体中で凝集させ、そしてこの凝集物を乾燥させることからなる、易流動性成形粉の製造方法。

【請求項6】 請求項1～4のいずれか一つの成型粉を焼結物の製造に使用する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、少なくとも一種の変性されていてもよい懸濁ポリテトラフルオルエチレン、少なくとも一種のトリアルキルアミンオキシドの有効量及び必要に応じて一種以上の充填剤からなる易流動性(free-flowing)成形粉、その製造方法及びそれを焼結物の製造に使用する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 テトラフルオルエチレン(TFE)のポリマーは二つのタイプに分けることができ、つまり溶融物から加工できる熱可塑性プラスチックと溶融物から加工できないプラスチックであり、この後者は特にホモポリマー、つまりポリテトラフルオルエチレン(PTFE)そのものであるが、但しこれに加えて、通常2mol%以下、好ましくは0.5mol%以下の量で他のモノマーを含みかつ溶融物から加工できないという特性を保持するいわゆる“変性”TFEポリマーも含まれる。このモノマーは、例えば、クロロトリフルオルエチレン、ヘキサフルオルイソブチレン、1-パーフルオルブテン、1～5個の炭素原子を有するパーフルオルアルキル基を含むパーフルオルアルキルパーフルオルビニルエーテル、特にパーフルオル

2

プロピルパーフルオルビニルエーテル、及びヘキサフルオルプロピレンである。本発明は、溶融物から加工できないこのタイプのプラスチックに関する。これらは、クリープ試験によって測定される380℃における少なくとも $1 \times 10^8$  Pasの見掛け溶融粘度を有する [Ajroldi 等, J. Appl. Polym. Sci., 14 (1970), 79頁以降参照]。

【0003】 溶融物から加工できずして懸濁重合方法によって得られるこれらのTFEポリマーが成形粉に使用される。多くとも、少量の分散剤がこの方法に使用され、そして激しく混合しながら重合を行う。この方法によって得られる、約800～1200 $\mu$ mまたはこれ以上の平均粒度を有する粗製ポリマーとしてのポリマーを、PTFEにとって公知の粉碎方法のうちの一つ、例えばハンマーミルによる粉碎または湿式粉切(wet cutting)による粉碎に付し、そしてこのポリマーは20～100 $\mu$ mの平均粒度を有するまでに微細に粉碎される。使用する充填剤は同様に微粉な形でなければならず、つまり上記粉碎されたポリマーの平均粒度程の大きさを有する必要がある。

【0004】 こうして得られた混合物の加工性は貧弱であるためこれを凝集させる(agglomerate)。慣用の凝集方法が、例えば米国特許第3 527 857号明細書及び同第3 781 258号明細書から当業者に公知である。この方法において、前もって充填剤が混合されたポリマー粉末を、水及び有機液体からなる液状凝集媒質中に懸濁させるが、この際この有機液体は使用したポリマー粉末を湿潤させることができそしてさらに多くとも15重量%の程度まで、好ましくは3重量%の程度まで水中に可溶性でなければならない。

【0005】 このような凝集物から造形品を製造する際の重大な問題は変色してしまうことである。TFEポリマーは高価であるために、それから製造される造形品の品質にも高い要求が課せられる。米国特許第3 882 217号は、必要に応じて充填剤を含む微粉化されたPTFE粉末を水含有媒体と混合させて凝集させ、そしてこの凝集された粒子を含む混合物を乾燥させることによって、必要に応じて充填剤を含む易流動性PTFE成形粉を製造する方法であって、微細化されたPTFE粉末を揮発性非イオン性界面活性剤の水溶液で湿潤させ、この際この界面活性剤の濃度が、20℃における臨界ミセル濃度の少なくとも40倍であることを含む方法を開示している。これらの揮発性非イオン性界面活性剤-エチレンオキシドとアルキルフェノールまたは長鎖アルコールとの縮合生成物が特に適していると記載されている-が変色問題にかなりの改善効果を与える。

## 【0006】

【発明の構成】 このような公知のオキシエチレートを用いるよりも、双性イオン特性を有するある揮発性界面活性剤、つまりトリアルキルアミンオキシドを用いた方が変色現象をかなりより抑えることができることがわかった。トリアルキルアミンオキシドは公知の界面活性剤で

3

ある。これらは通常、過酸化水素水溶液中で対応する第三アミンを酸化することによって製造される（米国特許第3 215 741 号及び同第3 283 007 号）。これらは、例えば繊維処理用水性分散液のための乳化剤（ヨーロッパ特許第471 416 号）、繊維加工剤（ヨーロッパ特許第22 9 340 号）または糸及び生地シート様構造を含浸させるための分散剤、並びにフッ素ポリマー分散液を濃縮させるための分散剤（米特許第5 219 910 号）として使用される。

【0007】好ましいアミノキシドは、式  $R^1R^2R^3N \rightarrow O$

【式中、 $R^1$ は、6～22個の炭素原子を有するアルキル基または複数種のこのようなアルキル基であり、 $R^2$ は、 $R^1$ と同じ意味を有するか、または1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、そして $R^3$ は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基である】で表されるアミノキシドであり、この際 $R^2$ と $R^3$ は好ましくはメチル基である。

【0008】本発明で使用するアミノキシドは、空气中で加熱されることにより分解し望ましくない揮発性及び固形の分解生成物を形成する現在慣用のオキシエチレート（この揮発性物質は更に排気通路の冷却表面上に堆積する恐れがある）よりもかなり揮発性である。このような従来使用されてきたオキシエチレートとは反対に、本発明で使用するアミノキシドは、非常に揮発性の無毒性の分解生成物しか形成しない。

【0009】該アミノキシドを使用することによる更なる利点は、その低い使用濃度であり、これはポリマー及び必要に応じて使用される充填剤を基準として0.1～2重量%である。一般的に、1重量%まで、好ましくは0.2～0.5重量%の量のアミノキシドを使用すれば十分である。本発明の利点は特に、使用するアミノキシドが非常に揮発性であるために、造形品を約150℃までの温度において乾燥する際にもそれらをこの造形品から除去することができることである。このような低温で揮発性成分を除去できるということは、対応する焼結行程においての除去操作と比較すると装置の面から非常に経済的である。低温でアミノキシドを除去することは、成形粉のより軟質の粒子(soften grain)及び焼結物の改善された機械的特性が必要な場合に特に有利である。

【0010】本発明の決定的な利点は、焼結行程の間の造形品の変色現象が、従来技術と比較してかなり改善されることである。本発明の成形粉が充填剤を含む場合、それに可能な充填剤は慣用の生成物、特にカーボンブラック、グラファイト、炭素粉、マイカ、タルク、粉末の形のガラス、繊維、ビーズまたは中空ビーズ、例えば石英の形の二酸化ケイ素、ケイ酸塩、金属酸化物及び複酸化物、例えば酸化鉄、酸化コバルト、酸化クロム、酸化アルミニウム、酸化チタン、三酸化アンチモン、酸化鉛、コバルトブルー、群青、有機顔料、例えばベンジジン色素またはフタロシアニン色素、塩状物質、例えばチ

4

タン酸カリウムまたはチタン酸バリウム、並びにフロック、フレークまたは粉末の形の金属、例えば青銅、銅、アルミニウムまたは黄銅、さらには高い熱安定性を有するプラスチックの合成繊維、例えばポリイミド繊維またはアラミド繊維である。

【0011】ポリマーと充填剤の総重量を基準として充填剤の重量含分は75重量%まで、好ましくは5～70重量%、特に15～60重量%である。本発明の成形粉は、それ自体公知の方法、例えば米国特許第3 882 217 号明細書に記載される方法によって製造できる。少なくとも一種の変性されていてもよいポリテトラフルオルエチレンの非易流動性微細粉末を、少なくとも一種のトリアルキルアミノキシドを含む水性媒体中で凝集させ、そしてこの凝集物を乾燥させることからなる易流動性成形粉の製造方法が好ましい。

【0012】

【実施例1】本発明を、以下の実施例においてより詳細に説明する。

実施例1

微細な懸濁PTFE( $d_{50}$  20～30 $\mu$ m)1.5kgを、流動ミキサー中で石炭の微粉末( $d_{50}$  20～30 $\mu$ m)500gと混合する。ラウリルジメチルアミノキシドの0.5重量%濃度溶液900gを、生じた均一な非易流動性混合物中に添加し、そして各成分を激しく混合する。得られる湿った粉末をロール処理に付しそして12時間180℃で乾燥する。次いで冷却したこの生成物から粗大物質及び微細物質を篩分けすることによって除く。得られた凝集物は、700 $\mu$ mの平均粒子直径、600g/Lの高密度及び良好な易流動性質を有する。

【0013】成形粉の性質は、ロール処理の性質及び時間を変更することによってある範囲内で変えることができる。

実施例2

微細な懸濁PTFE( $d_{50}$  20～30 $\mu$ m)1.5kgを、粉砕したガラス繊維( $d_{50}$  30～50 $\mu$ m)500gと流動ミキサー中で混合する。ラウリルジメチルアミノキシドの0.5重量%濃度溶液800gを、得られた非易流動性混合物に添加し、そして各成分を激しく混合する。得られた湿った粉末をロール処理に付しそして12時間280℃において乾燥する。次いで、冷却したこの生成物から粗大物質及び微細物質を篩分けすることによって除く。得られた凝集物は、750 $\mu$ mの平均粒子直径、650g/Lの高密度及び良好な易流動性質を有する。

実施例3

微細な懸濁PTFE( $d_{50}$  20～30 $\mu$ m)1.7kgを、流動ミキサー中で微細なグラファイト( $d_{50}$  30 $\mu$ m)300gと混合する。セチルジメチルアミノキシドの0.5重量%濃度溶液900gを、得られた非易流動性混合物に添加し、そして各成分を激しく混合する。得られた湿った粉末をロール処理に付しそして12時間280℃で乾燥する。次いで、

5

冷却したこの生成物から粗大物質と微細な物質を篩分けすることによって除く。得られた凝集物は、 $790\ \mu\text{m}$  の平均粒子直径及び $600\text{g/L}$ の嵩密度及び良好な易流動性質を有する。

#### 実施例4

微細な懸濁PTFE( $d_{50}\ 20\sim 30\ \mu\text{m}$ ) $0.8\text{kg}$ を、流動ミキサ一中で微細な青銅粉末( $d_{50}\ 30\sim 50\ \mu\text{m}$ ) $1.2\text{kg}$ と混合する。セチルジメチルアミノキシドの $0.5$ 重量%濃度

6

溶液 $800\text{g}$ を、得られた非易流動性の混合物に添加し、そして各成分を激しく混合する。得られた湿った粉末をロール処理に付しそして $12$ 時間 $280^\circ\text{C}$ で乾燥する。次いで冷却したこの生成物から粗大物質と微細物質とを篩分けすることによって除く。得られた凝集物は、 $750\ \mu\text{m}$ の平均粒子直径、 $1100\text{g/L}$ の嵩密度及び良好な易流動性質を有する。